

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-258930

(43)Date of publication of application : 26.10.1988

(51)Int.Cl. C08G 81/00
C08G 81/00

(21)Application number : 62-092607

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.04.1987

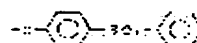
(72)Inventor : ISHII KIYOSHI
TAMADA MAKOTO

(54) AROMATIC POLYMER

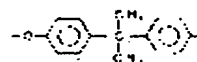
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled polymer imparted with hydrophilicity without decreasing heat resistance, etc., useful over a wide range of applications, consisting of a polymer in which polyethersulfone and aromatic polysulfone having specific (sulfonated) recurring unit are linked through covalent bond.

CONSTITUTION: The objective aromatic polymer consisting of a block polymer in which (A) the terminal site of polyethersulfone having recurring unit of formula I and (B) the terminal site of aromatic polysulfone having at least one kind of recurring unit selected from ones of formulas II, III and IV or sulfonated such recurring unit(s) in combination with the recurring unit of the formula I are linked through covalent bond. This aromatic polymer has the following characteristics: 1. block rate (%) $[=MB/(MA+MB) \times 100]$... 2W80 where, MA is the average molecular weight of the polyethersulfone, whereas MB is that of the aromatic polysulfone 2. ion exchange capacity after sulfonation ...0.1W4.0meq/g.



I



II



III



IV

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-258930

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 81/00識別記号
1 0 1
N U T庁内整理番号
8016-4J
8016-4J

④ 公開 昭和63年(1988)10月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 芳香族重合体

⑰ 特 願 昭62-92607

⑱ 出 願 昭62(1987)4月15日

⑲ 発 明 者 石 井 清 兵庫県姫路市余部区上余部500

⑲ 発 明 者 玉 田 真 兵庫県姫路市網干区新在家940

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

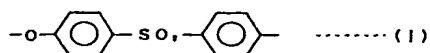
明 細 書

1. 発明の名称

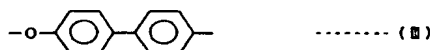
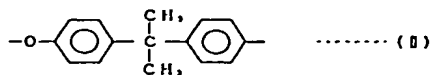
芳香族重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 反復単位、



を有するポリエーテルサルホン(これをAとする)の末端部位と、下記の式(Ⅱ)ないし(Ⅳ)から選ばれる少なくとも1種の反復単位又はこれをサルホン化した反復単位を式(Ⅰ)の反復単位とともに有する芳香族ポリサルホン(これをBとする)の末端部位とが共有結合によって結合したブロックポリマーを含有することを特徴とする芳香族重合体。

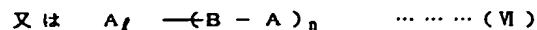


(2) ポリエーテルサルホンAの平均分子量を M_A 、芳香族ポリサルホンBの平均分子量を M_B としたとき

$$\text{ブロック率(\%)} = \frac{M_B}{M_A + M_B} \times 100$$

の式で定義されるブロック率が2%以上、80%以下の値を有するブロックポリマーであり、かつサルホン化後のイオン交換容量が0.1 meq/g以上4.0 meq/g以下である特許請求の範囲第1項記載の芳香族重合体。

(3) 前記ブロックポリマーが一般式



(ここで f は0又は1、 n 、 n は1以上の整数)

で表わされる特許請求の範囲第1項記載の芳香族重合体。

(4) 式(Ⅰ)の反復単位の単独重合体、又は式(Ⅱ)ないし(Ⅳ)から選ばれる少なくとも1種の反復単位を式(Ⅰ)の反復単位とともに有する共重合体が前記ブロックポリマーと混合されている特許請求

の範囲第1項記載の芳香族重合体。

(5) イオン交換容量が0.1 meq/g以上2.0 meq/g以下である特許請求の範囲第4項記載の芳香族重合体。

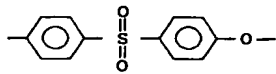
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は芳香族重合体に関するものであり、更に詳しくは互いに異なる反復単位を有する2種の芳香族ポリサルホンがブロック状に共有結合で結合しているブロックポリマーを含有する芳香族重合体に関するものである。

(従来技術および問題点)

芳香族ポリサルホンは、化学的及び熱的に耐久性の優れたエンジニアリング樹脂として広く使用されている。芳香族ポリサルホンとしては多くのポリアリールエーテルサルホンポリマーが知られ、一般にこれらの樹脂は、式



で示される繰り返し単位を含む構造によって特徴

ポリサルホンポリマーと混合し樹脂中に含有せしめるか、樹脂表面にコーティングする方法である。例えば、特開昭56-155243号は、芳香族ポリサルホンポリマーとポリアルキレンオキシドの相溶性ブレンド物により、親水化された芳香族ポリサルホンを提供する方法を提案している。しかし、このような水溶性の添加物は、樹脂が水と接触することにより溶出除去されてしまう。従って、むしろ添加物を水で抽出除去することによって芳香族ポリサルホンの多孔体を作製する目的に適した方法と言えるが、本質的に親水化された芳香族ポリサルホンを得る方法としては不適切であった。また、樹脂表面にコーティングする方法も、同じ理由から不適切と言わざるをえなかった。

水に溶解しない親水性ポリマーを添加する方法として、例えば特開昭57-50507号は、芳香族ポリサルホンポリマーとセルロース誘導体をブレンドした樹脂を提案している。しかし、芳香族ポリサルホンポリマーは分子凝集力が大きいため、異種ポリマーを均一にブレンドすることは非

づけられる。この構造から予想される様に、芳香族ポリサルホンは優れた耐久性、安定性を持つ反面、疎水的な性質を示す。代表的な芳香族ポリサルホンとして、インベリアルケミカルインダストリーズ(ICIと略す)社よりVictrex、ユニオンカーバイド(UCCと略す)社よりUdelの商品名で、それぞれ市販されているが、吸水率は前者が0.4%、後者が0.3%(いずれもASTM D570)であり、親水性樹脂として知られている酢酸セルロース等の10分の1以下の吸水率である。この疎水的な性質のため、芳香族ポリサルホンは、「表面が水でぬれにくく乾燥しやすい」、「汚れやすい」、「帯電しやすい」、「接着力ににくい」など数多くの問題点があった。

このような問題点を解決するため、親水性の改善された芳香族ポリサルホンを提供する方法あるいは樹脂製品を親水化処理する方法が、種々提案されている。最も一般的で簡便な方法は、グリセリンやポリエチレングリコールなどの親水性物質や界面活性剤、あるいは親水性ポリマーを、芳香族

常に難しく、この提案でも相溶剤として水溶性ポリマーであるポリビニルピロリドンをかなり添加する必要があった。さらに、水に不溶の添加剤は水溶性添加剤より親水化効果が小さいと思われるため、実質的に親水化された芳香族ポリサルホンを得るために大量の異種ポリマーの添加を必要としていた。このような大量の異種ポリマーの添加は、得られた樹脂の耐熱性などの物質の低下を惹き起こすのみならず、均一なブレンド物を作ることが困難となり、樹脂製品の親水化にむらができたり、ひび割れや強度の低下を惹き起こすと考えられた。

一方、芳香族ポリサルホンポリマー自身に親水基や親水性ポリマーを導入して、親水化された芳香族ポリサルホンを提供する方法も、種々提案されている。

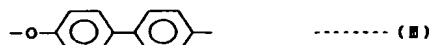
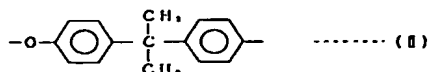
例えば、特公昭53-13679号、特開昭59-196322号などは、ポリマー主鎖にスルホン酸基を、特開昭59-196321号は、ポリマー主鎖にスルホンアミド基を、特開昭57-174104号はポリマー主鎖にポリエチレン

イミンポリマーを、それぞれ導入もしくはグラフトすることにより親水化された芳香族ポリサルホンを提供する方法を提案している。

これらの方法はいずれも芳香族ポリサルホンポリマー主鎖の芳香環に、親水基もしくは親水性ポリマーを共有結合によりランダムに結合させる改質手段である。このため、改質されていない芳香族ポリサルホンポリマーと比較すると、耐熱性などの物性が低下することは避けられなかった。さらに、該ポリマーに対して導入された親水基の比率が多い場合には、ポリマー主鎖の親水性が増加し完全に水溶性を示すポリマーにまで改質されてしまうなど、著しい物性の変化を伴う改質法だと言わざるをえなかった。

そのため、芳香族ポリサルホンポリマーの物性を損なわず、本質的な樹脂表面の親水化を行なうために、例えば、特開昭59-186604号では、ポリサルホン製メンブレンフィルターを陽光柱プラズマ処理する方法が提案されている。しかし、この様な方法は、メンブレンフィルターの如

を含有することを特徴とする芳香族重合体



である。

ここで(I)の反復単位は既に特開昭59-74128号等で示されているように化学的に改質されにくい。例えば、スルホン化においては濃硫酸によっては実質的にスルホン化されず、発煙硫酸やクロスルホン酸のような強力なスルホン化剤を用いて初めてスルホン化される。一方(II)~(IV)は(I)に比べると化学的に改質されやすく、例えば(III)や(IV)は、スルホン化においては濃硫酸によって急速にスルホン化されてしまう。

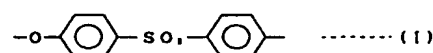
また、(II)についてはクロスルホン酸のような強力なスルホン化剤が一般に用いられるが、(I)との共重合体では実質的にスルホン化を受けるの

く小型で比較的単純な形状物で、かつ成形が終了した樹脂の表面のみの改質を対象とする特殊な方法であり一般的ではなかった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記に鑑みて鋭意研究した結果、化学的に改質されにくいポリエーテルサルホンと化学的に改質されやすい芳香族ポリサルホンとをブロック状に結合せしめたブロックポリマーを用いることにより、芳香族ポリサルホンの耐熱性や機械的強度を低下させることなく親水化できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、反復単位、



を有するポリエーテルサルホン(これをAとする)の末端部位と、下記の式(II)~(IV)から選ばれる少なくとも1種の反復単位又はこれをスルホン化した反復単位を式(I)の反復単位とともに有する芳香族ポリサルホン(これをBとする)の末端部位とが共有結合によって結合したブロックポリマー

は反復単位(II)であることが知られている(例えば、Journal of Polymer Science, 22, 721~737(1984))。

本発明では、化学的に安定な(I)から成るポリエーテルサルホンAと化学的に改質されやすい(II)~(IV)を含む芳香族ポリサルホンBとがブロック状に結合していることが重要である。化学的に安定な反復単位と化学的変化を受けやすい反復単位とから成るランダム共重合体型の芳香族ポリサルホンは特開昭59-74128号等に公知であるが、このような共重合体を、例えば、スルホン化した場合にはランダムに、かつ、ポリマー全体に平均的にスルホン化されてしまうため、全体として機械的強度や耐熱性が著しく低下することになる。しかし、本発明のようなブロックポリマーであれば、スルホン化の場合でもスルホン化されたB成分とスルホン化されないA成分とがミクロ相分離を起こす為、実質的にポリマー全体の機械的強度や耐熱性はほとんど低下しない。

本発明のブロックポリマーの合成法としては、

(1) ポリエーテルサルホンAを従来法(例えば特公昭47-617号や特公昭42-7799号に開示されている方法)に従って合成し、反応を停止せずにその活性末端を重合開始点として引き続き公知の方法(例えばカナダ特許第847963号)により(II)~(IV)のモノマーを(1)のモノマーとともに共重合させる方法。

(2) 市販のポリエーテルサルホンAの末端基(-COI又は-OH)をそのまま用いるか又は別の官能基に変えて、公知の有機化学反応によって活性末端を有する芳香族ポリサルホンBと反応させる方法。

の大きく分けて2つの方法が挙げられる。これらの方法によって合成されたポリマーは一般式、



(ここでfは0又は1、m、nは1以上の整数)

で表わされるブロックポリマーを含有している。ここでのブロックポリマーの純度は100%である必要はなく、未反応の芳香族ポリサルホンBや

ポリマーを含有しており、最終的に親水化処理が施される。この親水化処理すなわち親水基の導入はブロックポリマーを合成する際に用いる芳香族ポリサルホンB又はそのモノマーの段階で行なってもよく、また、ブロックポリマーの合成に引き続いて行なってもよい。もちろん、各種成形物に成形後親水化処理してもよい。最も好ましい親水化処理はスルホン化である。スルホン化反応は、例えば、濃硫酸に本発明の芳香族重合体を浸漬したり、発煙硫酸やクロロスルホン酸の蒸気と接触させたりする公知の方法によって実施できる。

ただし、ブロックポリマーのイオン交換容量は0.1 meq/g以上4.0 meq/g以下に制御することが親水性と耐水性の面から好ましい。また、未改質の芳香族ポリサルホンポリマーとのブレンド物においてはイオン交換容量が0.1 meq/g~4.0 meq/gであることが、親水性と耐熱性、耐久性の点で好ましい。このようにしてスルホン化された本発明の芳香族重合体はブロックポリマー中の芳香族ポリサルホンBの反復単位の一部又は全部に

未反応のポリエーテルサルホンAが混在していても不都合はない。

また、未反応の芳香族ポリサルホンBは親水化反応において選択的にほぼ完全に親水化されるため水洗等により抽出除去することができる。

さらに、上記のブロックポリマーと従来の芳香族ポリサルホン(好ましくは(1)の反復単位を有するポリエーテルサルホン)とを任意の割合で混合してもかまわない。

また、ブロックポリマーについては次式

$$\text{ブロック率(\%)} = \frac{M_B}{M_A + M_B} \times 100$$

(ここでM_A:ポリエーテルサルホンAの平均分子量
M_B:芳香族ポリサルホンBの平均分子量)

で定義されるブロック率が2%以上、80%以下であることが好ましい。ブロック率が2%未満であると親水化処理しても親水性が改善されにくい。一方80%を超える場合は親水化処理後の機械的強度や耐熱性が著しく損なわれる。

本発明の芳香族重合体は以上のようなブロック

-SO₃H基が導入された構造を有するが、もちろん、-SO₃⁻M⁺(Mはアルカリ金属、もしくはNR、(Rはアルキル基))のような塩に転化させてもよい。

(発明の効果)

本発明の芳香族重合体により、芳香族ポリサルホンの持つ優れた物性をほとんど損なわずに良好な親水化処理が行なえる樹脂、又は樹脂成形物が得られる。また、親水化処理(特にスルホン化処理)された本発明の芳香族重合体は各種成形物、例えば、電気、電子分野の各種部品、液晶表示体用等の透明導電性フィルム、ハウジング類、自動車部品、航空機内装材、ギヤ、齒料用材料、蒸気減圧容器など広範な分野に用いることができ、従来の芳香族ポリサルホン製成形物の問題点「表面が水でぬれにくく乾燥しやすい」、「汚れやすい」、「帯電しやすい」、「接着しにくい」などを大巾に改善することができる。特に逆浸透膜、限外濾過膜、メンブレンフィルターなどの分離膜を形成する膜素材として、十分な耐熱性と親水性を併せ持

った本発明の樹脂は好適な材料であると言える。
(実施例)

次に実施例によってこの発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

末端が水酸基である(1)式の反復単位を有するポリエーテルサルホン(Victrex 5003P,ICI社製、平均分子量12,000)60gをジメチルスルホキシド(以下DMSO)400mlと塩化ベンゼン(以下PhCl)200mlの混合溶媒に室温で溶解し、これに0.5NのNaOH水溶液13mlを加えて室温で2hr反応させ、末端がナトリウムフェノレート型のポリエーテルサルホンの溶液を得た。

これに α,α' -ジクロロ-p-キシレン1.5gを加え室温で1hr、70℃で2hr反応させてポリマー末端に活性クロロメチル基を導入した。この反応混合物の溶液をA液とする。

一方、公知の方法によって式(IV)および式(1)の反復単位をモル比1:1で有しかつ、末端がカ

ル化した。270MHzの¹H-NMR分析および有機溶媒系ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布の測定から、この重合体は反復単位(1)を有するポリエーテルサルホンに、反復単位(1)及び(IV)を等モルで有する芳香族ポリサルホンがベンジルエーテル結合を介してブロック状に結合したブロックポリマーであることが確認された。また、このポリマーのブロック率は20%であった。

実施例 2

実施例1のブロックポリマー20gを濃硫酸100mlとともに18hr振とうし、更に濃硫酸50mlを添加し18hr振とうし続けた。次に、この溶液を50% V/V 希硫酸中に注ぎ白色沈殿を濾別し水洗し、次いで減圧乾燥した。この沈殿は実質的に実施例1のブロックポリマー中の反復単位(IV)がモノスルホン化されているブロックポリマーであることが、270MHz¹H-NMR分析によって確認された。また、イオン交換容量は0.6 meq/gであった。

リウムフェノレート型の芳香族ポリサルホンを合成した。すなわち、ヒドロキノン5.5g、43% KOH水溶液13g、DMSO50ml及びベンゼン6mlを仕込みN₂ガスを吹き込んだ。混合物を3~4hrにわたって還流させ、水を連続的にベンゼンとの共沸混合物として除去し、そして、130℃付近でベンゼンを充分留去した。この混合物を冷却し、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン14.4g及び無水DMSO40mlをN₂雰囲気下で加えた。この混合物を130℃に加熱し、充分攪拌しつつ130~140℃で6hr保った。この反応混合物を水300ml中に注ぎ白色重合体を濾別水洗し、次いで、減圧乾燥し目的の芳香族ポリサルホンを得た。

この芳香族ポリサルホン15gをDMSO50mlとPhCl20mlの混合溶媒に溶解し、この溶液を前述のA液に加え室温で1hr、70℃で2hr反応させた後、濃硫酸を加えて反応を停止した。反応混合物をメタノール/水(8/2(容積比))にて再沈後、重合体を濾別し水洗し、次いで減圧乾

このスルホン化ブロックポリマー20重量部をDMSO80重量部に溶解し、ガラス板上に厚み400 μ mで流延した後80℃にて徐々にDMSOを蒸発させた。得られた非多孔性フィルムをガラス板から剥離し、50% V/V エタノール水溶液に24時間浸漬して残存DMSOを完全抽出した。このフィルムを50℃で減圧乾燥後、エルマ社製ゴニオメーター式接触角計で水との接触角を測定したところ、40℃という著しい濡れ性を示した。また、このフィルムを90℃の熱水に30日間浸漬したが、寸法変化は見られなかった。

比較例 1

実施例1で得た式(IV)と式(1)の反復単位を等モルで有する芳香族ポリサルホンを実施例2の方法によってスルホン化した。得られたポリマーは¹H-NMR分析により、反復単位(IV)がモノスルホン化されていることが確認された。このポリマーのイオン交換容量は3.1 meq/gであったが、水に完全に溶解するポリマーであった。